

OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM, METHOD OF RECORDING AND REPRODUCING, AND OPTICAL RECORDING AND REPRODUCING SYSTEM

Numéro de publication: WO0146950

Date de publication: 2001-06-28

Inventeur: UNO MAYUMI (JP); YAMADA NOBORU (JP)

Demandeur: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP); UNO MAYUMI (JP); YAMADA NOBORU (JP)

Classification:

- internationale **G11B7/24; G11B7/243; G11B7/257; G11B7/24; (IPC1-7): G11B7/24; B41M5/26; G11B7/004**

- européenne **G11B7/24; G11B7/243; G11B7/257**

Numéro de demande WO2000JP09007 20001219

Numéro(s) de priorité: JP19990362948 19991221

Également publié en tant que:

EP1189216 (A1)
US7009930 (B1)
CN1681021 (A)
CN1341258 (A)
CN100370530C (C)

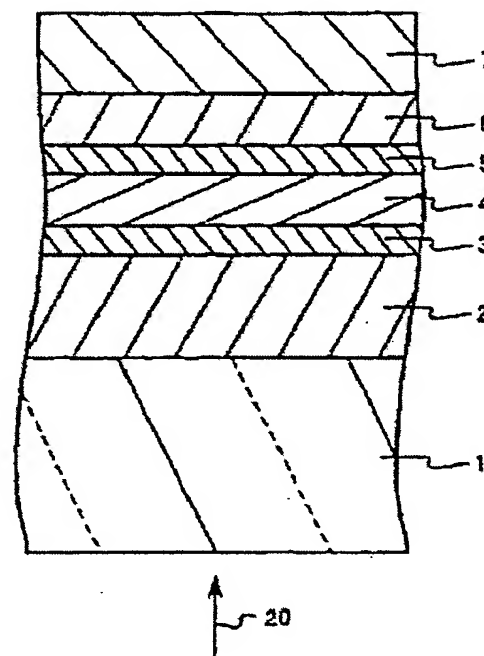
Documents cités:

JP9198709
JP8104060
JP7186541
JP10208296
JP11123872
plus >>

Signaler une erreur concernant les données

Abrégé pour WO0146950

At least one information layer including a recording layer with a base material that has two alternative optical states variable with exposure to a laser beam is formed on a substrate. The energy gap of this material is 0.9 to 2.0 eV in amorphous state. <The transmissivity of the information layer is greater than 30% when irradiated with a laser beam whose wavelength falls within a range of 300 to 450 nm. The irradiation of one side of this medium with a laser beam within such a wavelength range allows information to be recorded on a plurality of record layers or reproduced from them.



Les données sont fournies par la banque de données esp@cenet - Worldwide

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年6月28日 (28.06.2001)

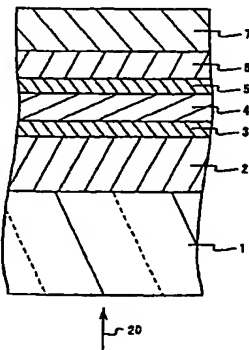
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/46950 A1

- (51) 国際特許分類: G11B 7/24, 7/004, B41M 5/26 (74) 代理人: 池内寛幸, 外(IKEUCHI, Hiroyuki et al.); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号 梅田プラザビル401号室 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/09007
- (22) 国際出願日: 2000年12月19日 (19.12.2000) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/362948
1999年12月21日 (21.12.1999) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇野真由美 (UNO, Mayumi) [JP/JP]; 〒598-0093 大阪府泉南郡田尻町りんくうポート北5番17-3-016 Osaka (JP). 山田昇 (YAMADA, Noboru) [JP/JP]; 〒573-1104 大阪府枚方市楠葉丘1-4-2 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM, METHOD OF RECORDING AND REPRODUCING, AND OPTICAL RECORDING AND REPRODUCING SYSTEM

(54) 発明の名称: 光学情報記録媒体とその記録再生方法、およびこれを用いた光学情報の記録再生システム



(57) Abstract: At least one information layer including a recording layer with a base material that has two alternative optical states variable with exposure to a laser beam is formed on a substrate. The energy gap of this material is 0.9 to 2.0 eV in amorphous state. The transmissivity of the information layer is greater than 30% when irradiated with a laser beam whose wavelength falls within a range of 300 to 450 nm. The irradiation of one side of this medium with a laser beam within such a wavelength range allows information to be recorded on a plurality of record layers or reproduced from them.

WO 01/46950 A1



(57) 要約:

基板上に、レーザー光の照射により光学的に異なる状態を変化しうる材料を主成分とする記録層を含む情報層を少なくとも1層形成し、この材料のエネルギーギャップをアモルファス状態において0.9～2.0 eVとする。300～450 nmの範囲に波長を有するレーザー光を照射したときに、上記情報層における透過率を30%以上とする。この媒体を用いてその片面側から上記波長範囲のレーザー光を照射すれば、複数の記録層を用いても、情報の良好な記録再生が可能となる。

明 細 書

光学情報記録媒体とその記録再生方法、
およびこれを用いた光学情報の記録再生システム技術分野

- 5 本発明は、レーザー光線の照射等の光学的な手段を用い、高密度、高速度での情報の記録再生が可能な光学記録情報媒体とその記録再生方法に関するものである。また、本発明は、この光学情報記録媒体を用いた光学情報の記録再生システムに関するものである。

背景技術

- 10 大容量、高速度での情報の記録、さらには書き換えを可能とする媒体として、光磁気記録媒体や相変化形記録媒体等の光学情報記録媒体が知られている。これらの光学情報記録媒体は、記録材料にレーザー光を局所的に照射することにより生じる記録材料の光学特性の相違を情報の記録に利用したものである。例えば光磁気記録媒体では、磁化状態の違い
- 15 により生じる反射光偏光面の回転角の違いを情報の記録に利用している。相変化形記録媒体は、特定波長の光に対する反射光量が結晶状態と非晶質状態とで異なることを情報の記録に利用している。相変化型記録媒体は、レーザーの出力パワーを変調させることにより記録の消去と上書きの記録を同時に行うことができるため、高速での情報信号の書き換えが
- 20 容易である。

これらの光学情報記録媒体は、必要に応じてランダムアクセスが可能であり、かつ可搬性にも優れるという大きな利点を有しているため、高度情報化社会においてますますその重要性が高まっている。例えばコンピュータを通じた個人データや映像情報等の記録、保存や、医療の分野、

学術分野、或いは可搬なデジタルビデオレコーダーの記録媒体、家庭用ビデオテープレコーダーの置き換え等、様々な分野で利用、或いは利用する試みがなされている。例えば相変化形の記録材料を用いた製品例として、ランダムアクセス可能なDVD-RAM等が挙げられる。これは

5 直径120mmのディスク状の媒体に片面2.6GB（貼り合わせタイプで5.2GB）の容量を記録することができるものである。現在、これらの光学情報記録媒体について、アプリケーションの高性能化や画像情報の高性能化に伴い、さらに大容量化（高密度化）、高速化を達成することが求められている。

10 さらに高密度化を達成する手段として、レーザーの短波長化、或いは照射レーザービームの高NA化が従来より提案されている。これらはいずれもレーザービームの最小スポット径を小さくすることを可能にするため、レーザー走査の方向と平行方向の記録の高密度化を可能にする。

また高密度化を達成する別の試みとして、2組以上の情報層を透明な

15 分離層を介して設けた構成を有する媒体を用い、片側のみからのレーザー入射によって全ての情報層にアクセスを可能にする、いわゆる多層記録媒体の技術が提案されている。この技術を用いれば、媒体の厚さ方向についての記録容量を増大させることが可能になる。

従来、典型的なレーザー光の発光波長は赤色域（例えば650nm～

20 860nmの間のある一定の値）で得られており、この波長域のレーザーは安価でかつ容易に入手することが可能であった。そこで、このレーザーを用いた光学情報記録媒体を実現するために、赤色波長域に適度な光吸収をもち、かつ光学特性の変化が大きい記録材料が開発されてきた。

しかしながら昨今では、さらに高密度記録を可能にする青紫色波長

25 域（例えば波長300nm～450nm；以下、単に「青色波長域」と称す）のレーザーの開発が進み、技術的にも商品化レベルに近づいてき

ている。また、SHG (Second Harmonic Generation) 素子を用いて、元のレーザー光の波長の半分の波長を有する光を得る技術の開発も進んでいる。この技術を用いれば、例えば発振波長 820 nm のレーザーを用いて波長 410 nm のレーザー光を得ることが可能となる。この場合
5 には、青色波長域で優れた光学特性を持つ記録材料が求められるが、従来の赤色波長域で最適化された記録材料が、必ずしも青色波長域においても優れた特性を示すとは限らない。

特に、片面からの記録再生が可能な多層記録媒体において、レーザー入射側に近い側の光透過形の情報層に、赤色波長域で光吸収特性を最適化された記録材料を用いると、青色波長域ではレーザー光の光吸収が大きくなってしまい、情報層の透過率を向上させることが困難となる。逆
10 に情報層の透過率を向上させようとする、その情報層において光学特性差を大きくとることが困難となってしまう。

発明の開示

15 本発明は、上記課題を解決し、青色波長域において最適な光吸収特性を有する情報層を備えた光学情報記録媒体を提供することを目的とする。また、特に、青色波長域においても高い光透過率を有し、かつ高コントラストが得られる光透過形の情報層を備えた光学情報記録媒体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、上記光学情報記録媒体の記録
20 再生方法および上記光学情報記録媒体を用いた光学情報の記録再生システムを提供することを目的とする。

上記目的を達成するために、本発明では、基板上に、レーザー光の照射により光学的に異なる 2 つの状態間を変化しうる材料を主成分とする記録層を含む情報層が少なくとも 1 層形成された光学情報記録媒体にお
25 いて、上記材料における上記 2 つの状態の一方がアモルファス状態であり、上記材料のエネルギーギャップを上記アモルファス状態において 0.

- 9 e V以上2. 0 e V以下の範囲とする。これにより、従来よりも短波長域のレーザー光を用いた場合にも最適な光吸収特性が得られ、短波長域で優れた記録特性を有する光学情報記録媒体が実現できる。なお、本明細書では、主成分とは50原子(at)%以上の含有率をいう。また、
- 5 上記情報層は、記録層のみから構成されていてもよく、記録層を含む多層膜であってもよい。

この光学情報記録媒体は、特に300 nm以上450 nm以下の範囲に波長を有するレーザー光による情報の記録再生に適している。

- また、本発明の光学情報記録媒体では、上記範囲の波長を有するレーザー光を照射したときに、上記材料を主成分とする記録層を含む情報層
- 10 における透過率が30%以上、好ましくは50%以上とする。これにより、例えば、2層の情報層を備えていても、同一方向（通常、上記基板側）からのレーザー光の入射のみにより、入射側から見て遠い情報層についても、情報の良好な記録再生が可能となる。なお、ここでは、レーザー光の透過率は、より詳しくは、当該情報層に情報の記録が行われた状態での透過率により定めるものとする。
- 15

- 本発明の光学情報記録媒体には、同一方向から入射するレーザー光により光学的に異なる2つの状態間を変化しうる記録層を含む情報層が少なくとも2層形成されていることが好ましい。このように、いわゆる多層記録媒体（複数の情報層を備えた構成）とすれば、効率的に媒体の記録容量を増大させることが可能となる。
- 20

- 本発明によれば、従来提案されてきた赤色波長域対応の記録材料を用いた場合に比べて、短波長域でも媒体の光吸収を最適にとることが容易に可能となるため、媒体の光透過率を大きくとり、かつコントラストを
- 25 大きくできる。従って、情報層の光透過率を上記のように大きくして、高性能の多層記録媒体とすることができる。

多層記録媒体とする場合には、具体的には、情報層が2層以上形成され、少なくともレーザ光の入射側に最も近い情報層において、この情報層における記録層の主成分である材料のエネルギーギャップが、アモルファス状態において0.9 eV以上2.0 eV以下であることが好ましい。また、波長300 nm以上450 nm以下のレーザ光を照射したときに、上記情報層における透過率が30%以上であることが好ましい。

上記光学情報記録媒体では、少なくとも1つの記録層が、結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化しうる材料を主成分とすることが好ましい。この場合は、記録層が結晶状態であるときのレーザ光の反射率 R_c が、前記記録層がアモルファス状態であるときのレーザ光の反射率 R_a よりも大きいこと($R_c > R_a$)が好ましい。この好ましい例によれば、大きい光吸収率を保ったまま、透過率をより大きくとることができる。

また、可逆的変化が可能な上記記録層を含む光学情報記録媒体では、記録層が結晶状態であるときのレーザ光の記録層における光吸収率 A_c が、記録層がアモルファス状態であるときの記録層における光吸収率 A_a の80%よりも大きいこと($A_c > 0.8 A_a$)が好ましい。より好ましくは $A_c > A_a$ である。これにより、上書き記録を行った場合でも記録マークが歪みにくくなり、優れた記録特性を得ることができる。

また、可逆的変化が可能な上記記録層を含む光学情報記録媒体では、350 nm以上450 nm以下の波長域において、記録層について、結晶状態の屈折率を n_c 、アモルファス状態の屈折率を n_a 、アモルファス状態の消衰係数を k_a とすると、 $n_a > 2.5$ 、 $n_c > 2.5$ 、 $k_a < 2.0$ の関係が成立することが好ましい。これにより、透過率が高く、かつ光学特性差の大きい媒体を実現することがより容易となる。

特に、 k_c (結晶状態の消衰係数) 及び k_a は、 k_c と k_a との差の

絶対値 ($|k_c - k_a|$) が 0.5 以上を満たすことが好ましい。これにより、より大きい光学特性差を得ることが容易となる。さらに、 n_a 及び n_c は、 $n_a - n_c \leq 1.0$ を満たすことが好ましい。この好ましい例によれば、 $A_c > 0.8 A_a$ の関係がより容易に成立し、上書き記録を行った場合でも記録マークが歪みにくく、優れた記録特性を得やすくなる。

記録層は、Te 及び Se の少なくとも一方を含む相変化材料からなることが好ましい。これにより、2つの状態の光学的特性差を大きくとることが容易に可能となる。

- 10 記録層が Se を含む場合、記録層における Se 含有量は、20 原子 (at) % 以上 60 at % 以下、特に 50 at % 以下が好ましい。この好ましい例によれば、エネルギーギャップを容易に 0.9 eV から 2.0 eV の最適な範囲にとることができ、かつアモルファスの安定性が高く結晶化速度の速い記録材料を構成することが容易に可能となる。
- 15 記録層が Te を含む場合には、記録層が同時に X (X は In、Al、Ga、Zn 及び Mn から選ばれる少なくとも 1 つの元素) を含むことが好ましい。これによりエネルギーギャップを容易に 0.9 eV ~ 2.0 eV の範囲とすることができる。また、記録層における Te 含有率は 20 at % 以上 60 at % 以下が好ましい。記録層における X の含有率は
- 20 20 at % 以上 50 at % 以下が好ましい。上記範囲の含有率とすれば、アモルファスの安定性が十分高く、かつ結晶化速度が速い記録材料を構成できる。

- 記録層が Te 及び Se の少なくとも一方を含む場合には、記録層が、
- 25 Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Sc、Ti、Nb、Cr、Mo、Co、Cu、Ag、Au、Pd、N および O から選ばれる少なくとも 1 つの元素をさらに含むことが好ましい。これらの材料がさ

らに添加された記録層は、アモルファスの安定性や結晶化速度、或いは繰り返しの記録特性が向上する。

- 可逆的変化が可能な上記記録層を含む上記光学情報記録媒体は、情報層が、記録層の少なくとも一方の側に接して結晶化促進層を有することが好ましい。また、結晶化促進層はNを含むことが特に好ましい。結晶化促進層により、記録層材料の結晶化に要する時間を短縮することが可能となり、より高速での記録が可能となる。

- 上記光学情報記録媒体では、記録層の厚さが1 nm以上25 nm以下が好ましい。これにより、優れた記録特性と、高透過率及び良好な隣接消去特性とを兼ね備えた情報層とすることができる。結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化する材料を主成分とする記録層は、その厚さが1 nm以上15 nm以下が好適である。

- また、本発明は、以上で述べた光学情報記録媒体を用いて、情報の記録、再生、消去を行う方法を提供する。この方法は、光学系により微小スポットに絞り込んだレーザー光の照射により、前記媒体の記録層の主成分である材料を光学的に異なる状態へと変化させ、かつ記録に用いるレーザー光の波長を300 nm以上450 nm以下とすることを特徴とする。これにより、情報を高密度で光学情報記録媒体に記録し、再生することができる。

- さらに、本発明は、以上で述べた光学情報記録媒体を用いた光学情報の記録再生システムを提供する。この記録再生システムは、上記光学情報記録媒体と、この媒体に300 nm以上450 nm以下の範囲の波長を有するレーザー光を照射するレーザー光源とを備えたことを特徴とする。

25 図面の簡単な説明

図1は、本発明の光学情報記録媒体の層構成の一形態の断面を示す図

である。

図 2 は、記録層の材料のエネルギーギャップを求める方法の例を説明するための図である。

図 3 は、記録層の材料の光学定数の一例を示す図である。

- 5 図 4 は、記録層用として従来から用いられてきた材料の光学定数の一例を示す図である。

図 5 は、記録層の材料のエネルギーギャップを求める方法の別の例を示す図である。

- 10 図 6 は、本発明の光学情報記録媒体の製造に用いる成膜装置の一例を示す図である。

図 7 は、本発明の光学情報記録媒体の記録再生に用いる装置の一例を示す図である。

図 8 は、本発明の光学情報記録媒体の層構成の別の形態の断面を示す図である。

- 15 図 9 は、本発明の光学情報記録媒体の層構成のまた別の形態の断面を示す図である。

図 10 は、本発明の光学情報記録媒体の層構成のさらに別の形態の断面を示す図である。

- 20 図 11 は、本発明の光学情報記録媒体の層構成のまたさらに別の形態の断面を示す図である。

発明の実施の形態

本発明の好ましい実施形態を図面を参照しながら以下に説明する。

- 25 光学情報記録媒体の層構成の一例を図 1 に示す。この構成例では、基板 1 上に、第 1 の保護層 2、第 1 の界面層（結晶化促進層）3、記録層 4、第 2 の界面層（結晶化促進層）5、第 2 の保護層 6 及び反射層 7 がこの順に積層されている。

但し、本発明の光学的情報記録媒体は、図 1 の構成に限定されるものではなく、例えば、図 1 において、保護層 6 と反射層 7 の間に別の層を設ける構成、反射層 7 が 2 層の反射層からなる構成、基板 1 と保護層 2 との間に別の層を有する構成、保護層 2 をすべて界面層 3 で置き換えた
5 構成、保護層 6 をすべて界面層 5 で置き換えた構成、界面層 3 及び／または界面層 5 を設けない構成、反射層 7 のレーザー光 20 の入射側と反対側にさらに別の層を設ける構成等、種々の構成に適用することが可能である。

特に記録層 4 として非可逆変化を生じる材料を主成分として用いる場合
10 合には、基板 1 上に記録層 4 のみが形成された構成、基板 1 上に記録層 4 および保護層 6 のみが形成された構成としてもよく、或いは、基板 1 上に、保護層 2、記録層 4、保護層 6 がこの順に積層された構成としてもよい。

基板 1 は、ポリカーボネート、PMMA等の樹脂、またはガラス等が
15 用いられ、レーザー光線 20 を導くための案内溝（グループ）が形成されていることが好ましい。なお、信号の記録再生に用いるレーザー光の波長において、基板 1 での光吸収がほとんど生じない材料を用いることが好ましい。

保護層 2、6 は、記録材料の保護と、記録層での効果的な光吸収を可能にするといった光学特性の調整とを主な目的として設けられる。保護
20 層 2、6 の材料としては、ZnS等の硫化物、ZnSe等のセレン化物、Si-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O等の酸化物、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-N、Ta-N等の窒化物、Ge-O-N、Cr-O-N、Si-O-N、Al-O-N、
25 Nb-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、Ge-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、T

a-C等の炭化物、Si-F、Al-F、Ca-F等の弗化物、その他誘電体、或いはこれらの適当な組み合わせ（例えばZnS-SiO₂）等、上記目的が達成可能な材料を用いる。

- 5 界面層3，5は記録層4の酸化、腐食、変形等の防止といった記録層保護の役割を担うとともに、記録層4と保護層2，6とを構成する原子の相互拡散を防止することによる繰り返し記録特性向上、及び記録層4の結晶化を促進することによる消去特性の向上といった、記録層4に接して設けられるがゆえの重要な役割を担っている。界面層3，5を設ける位置は、記録層4のいずれか一方の界面のみでもよいが、上記効果を
- 10 十分に発揮するためには、記録層4の両側に設けることがより好ましい。特に、記録層4の膜厚が比較的薄い場合（例えば1～15nm）、記録層が結晶化しにくい条件となるが、界面層3，5を両側に設けることにより、記録層の結晶化が促進されて高い消去性能を得ることが可能となる。
- 15 なお、界面層3，5中に含有される成分が情報の繰り返し記録に伴い記録層4に拡散する場合もありうる。この観点から、記録層4の光学変化を妨げにくい材料を界面層3，5の構成材料として用いることが好ましい。界面層3，5を構成する材料は、保護層2，6の材料として例示した材料であってもよいが、Ge-N、Cr-N、Si-N、Al-N、Nb-N、Mo-N、Ti-N、Zr-N、Ta-N等の窒化物、或いはGe-O-N、Cr-O-N、Si-O-N、Al-O-N、Nb-O-N、Mo-O-N、Ti-O-N、Zr-O-N、Ta-O-N等の窒酸化物、或いはSi-O、Al-O、Ti-O、Ta-O、Zr-O等の酸化物、或いはGe-C、Cr-C、Si-C、Al-C、Ti-C、Zr-C、Ta-C等の炭化物、或いは
- 20 Si-F、Al-F、Ca-F等の弗化物、その他の誘電体材料、或いはこれら材料の適当な混合物を主成分として用いることができる。

特に界面層として、窒化物または窒酸化物を主成分として用いた場合には緻密な膜を形成できる場合が多く、上記効果が顕著に得られるため特に好ましい。なお、界面層には、場合によっては硫化物、或いはセレン化物を混合してもよいが、この場合には、硫黄が記録層 4 へ拡散しにくいように界面層 3, 5 の組成、作製条件を選択する必要がある。

界面層 3, 5 の膜厚は 1 nm 以上であることが好ましい。これは膜厚が 1 nm 未満の場合、保護層 2, 6 と記録層 4 との原子拡散の防止効果が低下するためである。

反射層 7 は Au、Ag、Cu、Al、Ni、Cr、Ti 等の金属、或いはこれらから適宜選択された金属の合金により形成することが好ましい。反射層 7 は、放熱効果や記録層 4 での効果的な光吸収等の光学的効果を得るために設ける。但し、十分な放熱が可能な層構成の場合等には反射層 7 を必須ではない。反射層 7 を設ける場合、その膜厚は 1 nm 以上であることが好ましい。反射層 7 が 1 nm 未満の場合、膜が均一な層状となることが困難になり、熱的、光学的な効果が低下するためである。

次に、記録層 4 について説明する。記録層 4 は、レーザー光線 20 等のエネルギービームの照射により光学的に異なる 2 つの状態間を変化しうる材料を主成分とし、この異なる 2 つの状態のうちの 1 つはアモルファス状態である。

記録層 4 の主成分をなす材料は、異なる 2 つの状態間を可逆的に変化する材料であることが好ましいが、非可逆的に状態間を変化する材料を用いてもよい。可逆変化の例としては、アモルファス状態と結晶状態との間の変化が挙げられる。非可逆変化の例としては、アモルファス状態から膜が酸化した状態への変化や、アモルファス状態から、例えば体積変化、密度変化、膜破壊による穴あけ等何らかの構造変化が生じた状態への変化が挙げられる。

可逆、非可逆、いずれのタイプの記録材料を用いるかは、媒体に求められる条件を考慮して決定するとよい。例えば、非常に安価で主にアーカイバル保存用途の媒体が求められる場合には、記録層 4 の主成分として、非可逆的に変化する記録材料を用いて 1 回のみ書き込み可能なライ
 5 トワンスメディア（W/Oメディア）を構成すればよい。一方、情報の書き換えを伴う場合には、可逆的に変化する記録材料を用いる必要がある。もっとも、可逆的に変換する材料をW/Oメディアに適用しても構わない。

記録層 4 がアモルファス状態である場合の光学エネルギーギャップ
 10 （以下、「 E_0 」と称す）は、 0.9 eV 以上 2.0 eV 以下とする。

以下、光学ギャップエネルギーを求める方法について述べる。アモルファス半導体の基礎吸収端付近での吸収スペクトルは、Taucプロットとして知られる以下の式（1）により近似的に記述することができる（例えば培風館「アモルファス半導体」P.38(3.8)式）

$$15 \quad \alpha(E) \cdot E \propto (E - E_0)^2 \quad (1)$$

但し、 $\alpha(E)$ は吸収係数、 E は光のエネルギーであり、 E_0 を光学ギャップエネルギーと定義する。

ここで、 $\alpha(E) \propto k a(E) \cdot E$ （但し $k a(E)$ はエネルギー E の光に対する当該材料の消衰係数）を考慮すると、

$$20 \quad (k a(E))^{1/2} \cdot E \propto E - E_0 \quad (2)$$

となる。式（2）によれば、光のエネルギー E を変化させたとき（換言すれば光の波長を変化させたとき）、 E の値を x 軸に、 $(k a(E))^{1/2} \cdot E$ の値を y 軸とした平面において両者の関係は直線により示され、この直線の x 軸切片が光学ギャップエネルギー E_0 となる。

25 図 2 に、アモルファス状態と結晶状態との間の可逆的変化が可能な記録層材料の一例として、 Sb_2Se_3 の E_0 の値を求めた例を示す。 $k a$

(E)の測定は膜厚10 nmの試料を作製してエリプソメトリにより行った。このグラフより、 Sb_2Se_3 のアモルファス状態における E_g は1.39 eVとなる。また、 Sb_2Se_3 の結晶状態における E_g は1.16 eVと算出できる。比較のために、赤色波長域で優れた特性が得られることが知られている $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ についても同様に E_g を求めた。その結果、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の E_g の値は、アモルファス状態では0.73 eV、結晶状態では0.35 eVとなった。

なお、記録層は、その全体が実質的に、アモルファス状態におけるエネルギーギャップが0.9 eV以上2.0 eV以下の材料から構成されていることが好ましいが、本発明の目的が達成される範囲内であれば、50 at%、好ましくは10 at%を超えない範囲で他の微量成分が含まれていてもよい。

以下、記録層の E_g の値と光学情報記録媒体の光学特性との関係について説明する。

図3 (a)、(b)に、それぞれ、 Sb_2Se_3 の屈折率と消衰係数の波長依存性を測定した結果を、図4 (a)、(b)に、それぞれ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の屈折率と消衰係数の波長依存性を測定した結果を示す。ここで、屈折率は複素屈折率の実部の値、消衰係数は複素屈折率の虚部の値に相当する。

図3 (b)と図4 (b)とを比較すると、 Sb_2Se_3 では $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ に比べて消衰係数のピークが、アモルファス状態、結晶状態ともに短波長側にシフトしていることがわかる。例えば、アモルファス状態の消衰係数が2.0以下となるのは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ では波長600 nm以上の範囲であるが、 Sb_2Se_3 ではこれが波長350 nm以上の範囲となる。また、図3 (a)と図4 (a)とを比較すると、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ではアモルファス状態、結晶状態ともに短波長側で屈折率が低下して

いるのに対し、 Sb_2Se_3 ではこの屈折率の低下がより短波長側で生じていることが確認できる。このように、 Sb_2Se_3 では、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ と比較して、その光学特性が短波長側にシフトしている。これは、 Sb_2Se_3 の光学ギャップエネルギーの値が $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の値と比較して高く、吸収端がより短波長側にあるためである。

一般に、アモルファス材料及び半導体材料の消衰係数は、吸収端付近の波長では短波長になるほど徐々に増大する。光学ギャップエネルギーが比較的高い材料を用いた場合には、吸収端がより高エネルギー側（短波長側）にシフトするため、消衰係数の増大は、より短波長側から起こることになる。この原理を利用すると、記録材料の光学ギャップエネルギーの値を調整することによって、ある波長における記録層での光吸収を最適に調整できる。本発明者はこの点に着目し、種々の相変化材料について光学ギャップエネルギーの値を求め、これら材料の光学定数を測定した。その結果、いわゆる青色波長域では、記録材料がアモルファス状態であるときの光学ギャップエネルギー E_g の値が0.9 eV以上2.0 eV以下の材料を用いた場合、最適な消衰係数の値が得られ、光吸収を最適化することが容易に可能となることが明らかになった。

記録層が結晶状態である場合には、光学ギャップエネルギーの最適な範囲を限定することは難しいと考えられる。アモルファス状態から結晶状態への相変化が、単なる吸収端シフトだけでなく、半導体から半金属への変化も含まれる場合があるためである。例えば、図5に、 $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$ の光学ギャップエネルギーの値を求めるためのグラフを示す。図5によれば、アモルファス状態の E_g は約0.73 eVと算出できるが、結晶状態では同様の方法で算出すると正の値が得られない。図5における直線の傾きがアモルファス状態と結晶状態とで大きく異なっているのは、アモルファス状態から結晶状態への相変化が、吸収端シフトの変化

のみではなく、半導体から半金属への変化も伴っているためと考えられる。もっとも、このような場合であっても、アモルファス状態における E_g の値が上記範囲内にあれば、青色波長域に対しては優れた光学特性を得ることができる。一般には、図 5 で示されるような相変化を示す材料

5 は、相変化が吸収端シフトのみを伴う場合よりも光学特性の変化が大きくなる場合が多いため、むしろ好ましい。

なお、図 2 に示したように、結晶状態の E_g が正の数で求まる材料の場合には、結晶状態での光学ギャップエネルギーを $E_g(c)$ 、アモルファス状態での光学ギャップエネルギーを $E_g(a)$ とすると、 $E_g(c) \leq E_g(a) -$

10 0.15 が成立することが好ましい。この条件が満たされる場合には、結晶状態とアモルファス状態との光学特性の差が十分大きいため、高い C/N 比を容易に得ることが可能となる。

アモルファス状態での光学ギャップエネルギー E_g が 0.9 eV より小さい材料を記録層に用いると、 $350 \text{ nm} \sim 450 \text{ nm}$ の青色波長域に

15 における消衰係数が過度に大きくなる。このため、レーザー光に対する記録層での光吸収が大きくなり、特に高い透過率を有する情報層を構成することが困難となる。また、経験的には、消衰係数の上昇に伴って屈折率が低下することが多いため、媒体として高い C/N 比や反射率を得ることが困難となる場合が多い。

20 その一方、 E_g が 2.0 eV より大きい材料を記録層に用いると、吸収端が短波長側にシフトし過ぎてしまうため、青色波長域では消衰係数が過度に小さくなる。この場合、記録層 4 の膜厚を 50 nm 程度以上にまで十分に厚くしないと記録感度が低下してしまうが、記録層 4 の膜厚を厚くすると記録層の膜面内での熱拡散による隣接消去が生じたり、熱容

25 量の増大による冷却速度の低下によって十分大きい記録マーク（アモルファスマーク）が形成できずに C/N 比が低下するといった問題が生じ

る。また、一般に、 E_g が非常に大きい材料は屈折率が小さくなる傾向があるため、 C/N 比や反射率を十分大きくとることができないといった不都合が生じやすくなる。

以上の理由により、アモルファス状態における E_g が 0.9 eV 以上 2.0 eV 以下である材料を記録層4に用いる。 E_g は 1.0 eV 以上がさらに好ましく、 1.5 eV 以下が特に好ましい。

記録層4の材料は、上記のように、レーザー光の波長域、特に 350 nm 以上 450 nm 以下の波長域全域において、 $n_a > 2.5$ 、 $n_c > 2.5$ 、 $k_a < 2.0$ の条件を満たすことが好ましい。 n_c または n_a を 2.5 以下とすると、記録層での光吸収率が小さくなるために記録感度が低下したり、反射率を大きくできないといった不都合が生じやすくなるためである。また、 k_a を 2.0 以上とすると、記録層4での光吸収が過度に大きくなりやすく、光透過形の情報層を構成することが困難となるためである。なお、上記条件を満たす材料は、 $300\sim 350\text{ nm}$ の波長域においても、赤色波長域用の材料よりは優れた特性を示す。

また、 k_c 及び k_a は、両者の差の絶対値が 0.5 以上 ($|k_c - k_a| \geq 0.5$) の関係を満たすことがより好ましい。消衰係数の差が大きいほど光学特性差が大きくなり、より高い C/N 比が得られるためである。また n_a 及び n_c は、 $n_a - n_c \leq 1.0$ の関係を満たすことがさらに好ましい。 n_c が n_a に対して比較的大きいと、記録層4が結晶状態のときの記録層4での光吸収率 A_c が、アモルファス状態のときの記録層4の光吸収率 A_a よりも大きくなるように設計することが容易になるためである。後に詳しく述べるように、 $A_c > 0.8 A_a$ の場合、結晶の潜熱により生じる、記録層4の結晶部分とアモルファス部分との温度上昇の相違を補償し、熱バランスを保つことができる。これにより上書き記録の際のマーク歪みを小さくすることが可能になる。

- 記録層 4 を構成する材料は、結晶化速度が速く、かつアモルファスの安定性が高い材料とすることが好ましい。このためには、記録層材料の組成、結晶構造、結晶化温度、融点等を適切に選ぶ必要がある。一般に、結晶構造が NaCl 型の fcc 構造であれば、速い結晶化速度が得られる場合が多い。これは、NaCl 型の場合には、アモルファス状態から結晶状態への相変化の際の原子移動が少なく済むために、概して結晶化速度が速くなるためと考えられる。しかし、結晶化過程のメカニズムは単純ではなく、結晶化速度を決める要因は完全に明らかになっているわけではない。
- 10 結晶化温度は、低ければ結晶化しやすいが、低すぎると逆にアモルファスの安定性が損なわれる。一般には、結晶化温度が 150℃以上 250℃以下の材料が好ましい。また、融点が高すぎる材料を用いると記録感度が低下するため、融点についても最適値（例えば 500℃以上 750℃以下程度）を選択することが好ましい。
- 15 記録層 4 を構成する材料の具体例としては、Se を主成分とする相変化材料が挙げられる。例えば、Sb-Se、Sn-Se、Se-Ge、Se-Si、In-Se、Ga-Se、Al-Se、Bi-Se 等を主成分とする材料である。これらの Se を主成分とする材料は、Te を主成分とする材料と比較して、一般に光学ギャップエネルギーが大きく、
- 20 0.9 eV 以上 2.0 eV 以下の条件を満たすものが多い。また、Se の割合が 20 at% よりも低い場合、光学ギャップエネルギーの値を 0.90 eV よりも大きくとることがやや困難となるため、Se の割合は 20 at% 以上が好ましい。
- 25 E_g が 0.9 eV ~ 2.0 eV であるという条件を満たすようにするためには、記録層を構成する各元素の周期律表における周期を考慮して、その組成比を調製する必要がある。一般には、重い元素を多く含む材料

では E_g が小さく、逆に軽い元素を多く含む材料では E_g が大きくなる傾向がある。これは、比較的軽い元素からなる記録材料の場合、原子間距離が短くなる傾向にあるため、原子振動（結晶状態では格子振動に相当する）のエネルギーギャップが大きくなりやすく、逆に比較的重い元素からなる記録材料の場合、原子間距離が長くなる傾向にあるため、エネルギーギャップが小さくなるためであると考えられる。

実際に、本発明者らは、同じ種類の材料を用いる場合であっても、重い元素を多く含む組成比の場合には E_g が小さく、軽い元素を多く含む組成比の場合に E_g が大きくなることを実験により確認した。

10 本発明における $0.9\text{ eV} \sim 2.0\text{ eV}$ の E_g を有する記録材料を構成するためには、周期律表において第5周期（In, Sn, Sb, Te等）以降の元素（原子番号がRb以上の元素）の含有率を85 at %以下、より好ましくは60 at %以下とするとよい。また、第6周期の元素（Tl, Pb, Bi等、原子番号がCs以上の元素）を実質的に含まない材料とすることが好ましい。また、第5周期以降の元素を85 at %よりも多く含む場合であっても、比較的軽い元素、例えば第3周期の元素（Al, Si, P, S）を5 at %以上含ませることによって、 E_g を本発明における範囲内とすることが容易となる。

記録層4の材料としては、上記に例示した二元系Se化合物材料を主成分として、さらに添加材料を含むものが好ましい。添加材料としては、第3の材料、或いは第3及び第4の材料を同時に添加することが好ましい。

第3の材料は、主に結晶化速度の調整と、アモルファス状態と結晶状態の光学特性差の増大とを目的として添加する。第3の材料としては、
25 Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sb、Bi、Sc、Ti、Nb、Cr、Mo、Co、或いはこれらの適当な混合物、特にGe、In、S

n、Biを用いることが好ましい。第3の材料は、主成分とする二元系成分以外の材料から選択することが好ましい。

第4の材料は、繰り返し記録特性の向上や記録層4の酸化防止等を主目的として添加する。第4の材料としては、Cu、Ag、Au、Pd、

- 5 Pt、N、O、Cr、Al、Si、或いはこれらの適当な混合物が好ましい。この材料を添加すると、繰り返し記録時における記録層4の物質流動が抑制されて、繰り返し記録特性を向上させることができる。特にCr、Al、Si等の酸化し易く、かつ酸化物が水に対して難溶性を示す材料を添加すると、記録層4の耐腐食性、耐酸化性を飛躍的に向上させることができる。
- 10

- 記録層4の組成比を決定する好ましい手順を以下に説明する。まずベースとなる二元系材料について、SeとSe以外の元素との組成比を変化させながら、速い結晶化速度と高いアモルファスの安定性とが両立して得られる最適な組成を選択する。次に、第3の材料を、その添加量を
- 15 変化させながら添加し、アモルファスと結晶との光学特性差が最大に得られ、かつ速い結晶化速度と高いアモルファスの安定性とが両立して得られる最適な添加量を定める。さらに、こうして決定した三元系材料に対し、第4の材料をその添加量を変化させながら添加し、繰り返し記録特性や耐腐食特性が最も優れている添加量を決定する。

- 20 Seを含む好適な材料としては、具体的には、Se-In-Ge、Se-Sb-Ge、Se-Sn-In、Se-Sn-Al、Se-Bi-Ge、Se-In-Ge-N、Se-Bi-Al-N等が挙げられる。

- 記録層を構成する材料の別の例として、Teを主成分とする相変化材料を用いることもできる。Teを主成分とする材料は、一般にはSeを含む材料と比較して光学ギャップエネルギーが小さいが、0.9 eV以上の条件を満たすものが存在する。例えば、 In_2Te_3 、InTe、G
- 25

a_2Te_3 、 $GaTe$ 、 Al_2Te_3 、 $ZnTe$ 、 $MnTe$ 等である。

Teを含む記録層を用いる場合には、同時に上記Xを添加すると、比較的容易に光学ギャップエネルギーの値を上記範囲内とすることができる。また、その組成比は、Teが20at%以上60at%以下、かつ
5 Xが20at%50at%以下が特に好ましい。これにより、アモルファスの安定性が十分高く、かつ結晶化速度が速い材料を構成することが容易となる。

記録層4の材料としては、TeとXとを主成分とし、さらに上記と同様、第3及び／または第4の材料を添加することが好ましい。好ましい
10 第3の材料及び第4の材料は、上記と同様である。また、組成比を決定する手順も上記と同様とすればよい。

Teを含む好適な材料としては、具体的には、 $Te-In-Ge$ 、 $Te-In-Sb$ 、 $Te-In-Si$ 、 $Te-Ga-Sb$ 、 $Te-Al-Sb$ 、 $Te-Al-Bi$ 、 $Te-Al-Ge-N$ 、 $Te-Mn-Sb-In$ 等が挙げられる。
15

記録層を構成する材料のさらに別の例としては、Sbを主成分とする材料を挙げることができる。この場合は、 $Al-Sb$ 、 $Ga-Sb$ 、 $Sb-S$ 、 $Sb-Se$ 等を主成分とすることが好ましい。これらの材料についても、上記と同様の第3及び／または第4の材料を添加することにより、優れた相変化特性を得ることが可能となる。具体的な材料例として、例えば、 $Sb-Al-Ge$ 、 $Sb-Al-In$ 、 $Sb-Al-Ga$ 、 $Sb-Sn-Al$ 、 $Sb-Sn-Al-N$ 、 $Sb-In-Ge-N$ 等が挙げられる。
20

なお、記録層中には、Ar、Kr等のスパッタガス成分やH、C、 H_2 、O等が不純物として含まれることがあるが、その含有率が信号の記録再生を妨げない程度に抑えられていれば構わない。また、上記以外の種々
25

の目的のために記録層の主成分に他の物質を微量（約 10 at % 以下）添加する場合もあるが、この場合も含有率が信号の記録再生を妨げない程度に抑えられていればよい。

記録層の膜厚は、1 nm 以上 25 nm 以下、特に 1 nm 以上 15 nm
5 以下が好ましい。膜厚を 1 nm 未満とすると記録材料が均一な層状になりにくく、光学特性の変化を生じる状態変化を起こしにくくなるためである。一方、膜厚を 25 nm よりも厚くすると、記録層の膜面内での熱拡散が大きくなって高密度記録を行った際に隣接消去が生じ易くなる。

結晶状態の記録層における光吸収率 A_c は、アモルファス状態の記録
10 層における光吸収率 A_a の 80 % よりも大きいことが好ましい。相変化形記録材料の場合、情報書き換えの前後では記録マーク部分が異なる位置に形成されるため、書き換えを行う際には、結晶→結晶、結晶→アモルファス、アモルファス→結晶、アモルファス→アモルファスの 4 通りの相変化を同時に行う必要がある。このとき、結晶→アモルファスの変
15 化に必要な熱量は、溶融のための潜熱を必要とするため、アモルファス→アモルファスの変化に必要な熱量に比べて大きい。このため、 $A_c \leq 0.8 A_a$ であると、アモルファス→アモルファスの変化が行われる部分で余分な熱量が生じ、アモルファス部と結晶部とにおける温度上昇のバランスが崩れ、記録マークが歪みやすくなる。しかし、 $A_c > 0.8$
20 A_a とすると、温度上昇のバランスが保たれるためにオーバーライトした記録マークの歪みが生じにくく、良好な品質の信号を得ることが可能となる。以上の理由により、 $A_c > 0.8 A_a$ となるように各層の膜厚を設計することが好ましい。

次に、1 回のみ書き込み可能な光学情報記録媒体の例を示す。この場
25 合は、可逆変化が可能な記録材料を用いる場合と比較して、一般に層構成を簡略できるため、より安価なメディアとすることができる。これは、

消去特性や繰り返し記録特性を良好に保つ考慮が不要となるためである。
このような媒体の層構成の例を図10に示す。

図10において、基板20には、図1における基板1と同様の材料を用いればよい。保護層21、23は、記録材料の保護と光学特性の調節
5 効果とを主な目的として設けられるものであって、図1における保護層2、6と同様の材料を用いればよい。

記録層22には、可逆変化をなす記録材料と同様、アモルファス状態にあるときの E_g が0.9 eV以上2.0 eV以下の範囲を満たす材料とする。これによってより短波長側、特に300 nm～450 nmの波長
10 範囲において、適度な光吸収を有し、かつ高透過率が得られる情報層を構成できる。

記録層22の材料としては、書き込んだ後の状態が化学的、構造的に安定であって、長期の保存に耐えうること、および十分な信号を得るために記録前後で光学特性が十分に大きく変化することが求められる。また、高速で書き込み可能である材料が好ましい。また、高密度での記録
15 を可能にするために、形成された記録マークのマーク端がより鋭く形成されるものが好ましい。

記録層22の材料としては、記録層4をなす材料と同様に可逆変化を生じうる材料を用いてもよいし、非可逆変化を生じる材料を用いてもよい。非可逆変化の具体例としては、体積変化、密度変化、膜破壊による
20 穴あけ等の何らかの構造変化や、非可逆的な酸化反応等が挙げられる。

体積変化、密度変化、または膜破壊による穴あけを生じる記録材料の具体例としては、Se、S、Oを主成分とする記録材料、例えばSe-Ge、Se-Sb、Se-Ga、Se-Ag、Se-Zn、Se-Si、
25 Sb-S、Ge-S、Zn-S、Zn-O、In-O、Sb-O、Si-Oを主成分とする材料が挙げられる。或いは、これらの適当な混合物

や、必要に応じて第3の元素を添加した材料を用いてもよい。上記で挙げたような材料にレーザーを照射すると、照射を行った部分のみに局所的な密度低下や体積低下を生じさせることができる。非常に強いレーザー光を照射することにより、膜を破壊し、局所的に穴があいた状態とすることも可能である。

これらの材料には、既に例示した可逆的相変化材料と同じ種類の元素で構成されるものもあるが、各元素の組成比を調整すれば、非可逆変化をなす記録材料とすることもできる。例えば、Se-Ge、Se-Sb等のSe系材料の場合、例えばSe量が50at%を超える比較的多い組成では、非可逆的材料となりやすい。

非可逆的な酸化反応を生じる記録材料としては、 SnO_x 、 SbO_x 、 SiO_x 、 ZnO_x 、 InO_x （ここで、 x は各材料における化学量論組成における値よりも小さい値である）等の低酸化物、或いはこれらの適当な混合物が挙げられる。これらの材料は、レーザー光の照射により酸化が進行し、化学量論組成に近い化学的に安定な組成への非可逆的に変化する。

次に、光学情報記録媒体の製造方法について説明する。光学情報記録媒体を構成する多層膜を作製する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法（化学蒸着法）等を適用できる。ここでは、一例としてスパッタリング法による多層膜の成膜方法について説明する。図6に、スパッタリング法による成膜装置の一例の概略を示す。この装置では、真空容器8に排気口14を通して真空ポンプ（図示省略）が接続され、真空容器8内を高真空に保つことができるようになっている。ガス供給口13からは、一定流量の希ガス、窒素、酸素またはこれらの混合ガスを供給できる。また、基板9の自公転を行うための駆動装置10が備えられている。スパッタターゲット11は陰極12に接続されている。

陰極 12 は、図示は省略するが、スイッチを通して直流電源または高周波電源に接続されている。また、真空容器 8 を接地することにより、真空容器 8 及び基板 9 は陽極に保たれている。成膜ガスは、希ガスまたは希ガスに微量の窒素、酸素等を混合したガスを用いる。希ガスとしては、

5 Ar、Kr 等を用いればよい。

記録層 4 や保護層 2、6 を成膜する際には、希ガスと微量の窒素または微量の酸素との混合ガスを用いることが好ましい。これにより、媒体の繰り返し記録時の物質移動を抑制できるため、繰り返し記録特性が向上する。

10 また、界面層 3、5 を構成する主成分として、窒化物、酸化物または窒酸化物を用いる場合、反応性スパッタリング法により成膜すると、良好な膜質の膜が得られる。例えば、界面層として Ge-Cr-N を用いる場合には、Ge 及び Cr を含む材料をターゲットとし、成膜ガスとして希ガスと窒素との混合ガスを用いればよい。また、希ガスと N₂O、NO₂、NO、N₂ 等窒素原子を少なくとも 1 種含むガスとの混合ガスを用いてもよい。

次に、光学情報記録媒体の記録再生方法について説明する。図 7 に、記録再生に用いる装置の一例の概略を示す。この装置は、信号の記録再生及び消去のために、レーザー光源 15 と、レーザー光を微小スポット
20 に絞り込むための対物レンズ 16 を搭載した光ヘッドと、レーザー光を照射する位置を所定の位置へと導くための駆動装置 18 と、トラック方向及び膜面に垂直な方向の位置を制御するためのトラッキング制御装置及びフォーカシング制御装置（図示省略）と、レーザーパワーを変調するためのレーザー駆動装置（図示省略）、光学情報記録媒体（光ディスク 17）を回転させるための回転制御装置 19 とを備えている。

信号の記録及び消去は、まず光ディスク 17 を回転制御装置 19 を用

- いて回転させ、光学系によりレーザー光を微小スポットに絞りこんで、媒体へレーザー光を照射することにより行う。レーザーの照射により記録層のうちの局所的な一部分がアモルファス状態へと可逆的に変化するアモルファス状態生成パワーレベルを P_1 、同じくレーザーの照射により
- 5 り結晶状態等の非アモルファス状態へと可逆的に変化する非アモルファス状態生成パワーレベルを P_2 とし、レーザーパワーを P_1 と P_2 の間で変調させることで記録マークを形成または消去し、情報の記録、消去または上書き記録を行う。 P_1 のパワーを照射する部分は、パルスの列で形成する、いわゆるマルチパルスとすることが好ましい。
- 10 また、 P_1 及び P_2 のいずれのパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザー照射によって記録マークの光学的状態が影響を受けず、かつその照射によって媒体から記録マークの再生のために十分な反射率が得られるパワーレベルを再生パワーレベル P_3 とし、 P_3 のパワーのレーザービームを照射することにより得られる媒体からの信号を検出器
- 15 (図示省略)で読みとり、情報信号の再生を行う。
- 記録再生に用いるレーザー光の波長は、450nm以下、例えば300nm～450nm、特に350nm～450nmの範囲内が好ましい。本発明の媒体の効果が十分に発揮され、高密度記録が可能となるためである。なお、信号の記録を行うレーザー波長と再生を行うレーザー波長
- 20 とは必ずしも同一である必要はない。また、片面からの記録再生が可能な多層記録媒体を構成する場合、それぞれの媒体の記録再生を行うレーザー波長が全て同一であっても一部異なってもよい。
- 本発明の光学情報記録媒体は、いわゆる多層記録媒体とすることが好ましい。また、片面からのレーザー照射のみによって複数の情報層において記録再生ができる記録媒体を構成するとさらに高密度記録が可能となる。
- 25

光透過型の多層記録媒体の構成例を図 8 に示す。この媒体では、基板 35 上に、分離層 37, 39, , , 41 を介して n 組 (n は $n \geq 2$ を満たす自然数) の情報層が積層されている。この場合は、第 n 情報層 42 を除く、レーザー入射側から数えて $(n-1)$ 組目までの情報層 (第 1 情報層 36、第 2 情報層 38 から第 $(n-1)$ 情報層 40 まで) を、上記で説明した光透過形の情報層とすることが好ましい。光透過型の情報層は、レーザー光の透過率が 30% 以上 (好ましくは 50% 以上) とされる。この場合、片側からのレーザー照射のみにより、第 k 媒体 (k は $1 < k \leq n$ を満たす自然数) を第 1 ~ 第 $(k-1)$ 媒体越しに記録再生することが可能となる。ただし、 $2 \leq n \leq 4$ 、即ち 2 ~ 4 層の情報層を備えた形態が現実的である。

分離層 37, 39, , , 41 は、レーザー光に対して透明な層が好ましく、紫外線硬化樹脂や遅効性樹脂等の樹脂または誘電体等から構成することができる。

15 なお、第 n 情報層 42 については、従来の赤色波長域で最適化された記録材料を用いた記録層を採用してもよいが、本発明で特徴づけられる情報層を採用するとさらに光学設計が有利となる。また、情報層のいずれかを、再生専用タイプの情報層 (ROM (Read Only Memory))、または 1 回のみ書き込み可能な情報層としてもよい。

20 さらに、 $n = 2$ の場合の多層記録媒体を例にとって詳細に説明する。

図 9 に、2 組の媒体からなる多層記録媒体の一形態の断面を示す。この形態では、第 1 情報層 110、第 2 情報層 210 とともに、基板 101 側から順に、第 1 の保護層 102, 202、第 1 の界面層 103, 203、記録層 104, 204、第 2 の界面層 105, 205、第 2 の保護層 106, 206、反射層 107, 207 が積層されている。また、両情報層 110, 210 の間には、両情報層を光学的に分離することを主

な目的として分離層 108 が形成されている。

- 分離層 108 は、レーザー光に対する光吸収ができるだけ小さい材料により構成する。具体的には、紫外線硬化樹脂や遅効性樹脂等の有機材料よりなる樹脂、光ディスク用両面接着シート、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnS 等の無機誘電体、ガラス材料等が好適である。分離層 108 の厚さは、一方の媒体を記録再生する際に、他方の媒体からのクロストークを無視できる程度に小さく抑えるために、レーザー光の焦点深度 ΔZ の 2 倍以上の厚さとすることが必要となる。ここで焦点深度 ΔZ は、集光点の強度が無収差の場合の 80% の点を基準とした場合、近似的に以下に示す式 (3) で記述できる。

$$\Delta Z = \lambda / \{ 2 \times (\text{NA})^2 \} \quad (3)$$

- ここで、NA は対物レンズの開口数、 λ は記録・再生を行う際のレーザー光の波長である。例えば、 $\lambda = 400 \text{ nm}$ 、 $\text{NA} = 0.60$ の場合、焦点深度 ΔZ は $0.56 \mu\text{m}$ となる。つまり約 $\pm 0.60 \mu\text{m}$ の範囲内は焦点深度内となってしまうため、この場合は分離層 108 の厚さを少なくとも $1.20 \mu\text{m}$ より大きい値に設定することが好ましい。なお、分離層 108 の厚さは、2 つの情報層間の距離が対物レンズの集光可能な範囲となるように、対物レンズの許容可能な公差内とすることが好ましい。

- 第 2 情報層 210 は、第 1 情報層 110 を透過したレーザー光により記録再生される。このため、記録再生を行うレーザー波長に対する第 1 情報層の透過率及び反射率をそれぞれ T_1 、 R_1 、第 2 情報層自体の反射率を R_2 とすると、第 1 情報層を通して第 2 情報層を再生する際の反射率 r_2 は、以下の式 (4) で記述できる。

$$r_2 = R_2 \times T_1 \times T_1 \quad (4)$$

また、信号振幅についても、同様に、第 2 情報層自体の反射率差を Δ

R_2 、第1情報層越しに再生するときの第2情報層の反射率差を Δr_2 とすると、以下の式(5)の関係が成立する。

$$\Delta r_2 = \Delta R_2 \times T_1 \times T_1 \quad (5)$$

例えば、 $\Delta R_2 = 24\%$ 、 $T_1 = 50\%$ のときは、第1情報層を通して
5 第2情報層を再生する際の反射率差 Δr_2 は、 $\Delta r_2 = 24\% \times 0.5 \times 0.5 = 6\%$ となる。第2情報層より十分な信号を得るためには、第1情報層の透過率をできるだけ高く、第2情報層の信号振幅をできるだけ大きくとることが好ましい。同時に、第1情報層の反射率差もある程度高く、かつ第2情報層の記録感度を高くすることが好ましい。第1及び
10 第2情報層の光学設計は、これら要因が全てバランスするように定められる。

以下、具体的な光学設計例を示す。一例として、記録層104が結晶状態のときの第1情報層の反射率 R_{1c} を7.5%、アモルファス状態のときの反射率 R_{1a} を0.5%、記録層204が結晶状態のときの第2情報層210の反射率 R_{2c} を15%、アモルファス状態のときの反射率 R_{2a} を43%となるように設計した。また、第1情報層にのみ記録を行った際の第1情報層の透過率を50%とした。上記光学特性の調整は、記録層104、保護層102、106、反射層106の膜厚を変化させることにより行った。

20 以上の例の場合、第1情報層110越しに第2情報層210を記録再生する場合の反射率差は $(43 - 15) \times 0.5 \times 0.5 = 7\%$ 、第1情報層110の反射率差も $7.5 - 0.5 = 7\%$ となった。このように、第1、第2情報層の反射率差、即ち信号振幅の大きさがほぼ同等となるように設定することが好ましい。記録再生を行う情報層の移行の際に、
25 信号振幅が極端に変化するとトラッキングが不安定になるからである。

第1情報層の高透過率と第2情報層の高反射率差とを両立させること

- は大変困難であるため、設計を行った反射率差は比較的小さく、信号振幅が比較的小さくなってしまうことが多い。この際は、再生光のパワーレベル P_3 を従来よりやや大きく設定し、再生信号振幅を大きくとることが好ましい。但し、 P_3 のレベルを大きく設定し過ぎると、記録マークが熱的に影響を受け、再生信号が劣化してしまうため、この再生光による信号劣化が生じない範囲で設定することが好ましい。なお、第1情報層と第2情報層の再生パワーレベルはそれぞれ異なっても構わない。また、両情報層の再生を行うレーザー光の波長は異なってもよいが、通常は同一波長のレーザーが用いられる。
- 5 第2情報層を再生する際の第1情報層の光透過率は、30%以上、特に50%以上が好ましい。第1情報層の光透過率が30%より小さいと、第2情報層を第1情報層越しに記録再生する場合、信号振幅は、第1情報層の透過率の2乗を掛け合わせた値となるので、0.09倍以下とかなり小さくなってしまう。このため、両情報層の信号振幅をバランスよくとるためには、第1情報層の光透過率はある程度大きい値としなければならない。また、第1情報層の透過率が例えば30%未満と非常に低い値の場合、第2情報層に到達する光量が大きく減少するため、第2情報層の記録感度が低下してしまう。
- 10 また、第1情報層の記録層104が結晶状態であるときのレーザー光の反射率 R_{1c} は、記録層104がアモルファス状態であるときの反射率 R_{1a} よりも大きいことが好ましい。なぜならば、安定したトラッキングを可能にするためには R_c が一定の値（例えば5～10%程度）より大きくなければならず、 $R_a > R_c > \alpha$ （ α は一定の正の数）として媒体の光学設計を行った場合、 α の分だけこの媒体での透過率や吸収率が減少してしまい、光学設計上不利になるからである。
- 15 20 25

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。

(実施例 1)

- 図 9 と同様の構成において、基板 101 を厚さ 0.6 mm、直径 120 mm のディスク状ポリカーボネート樹脂、保護層 102, 106, 202, 206 を全て ZnS に SiO₂ を 20 mol % 混合した材料、界面層 103, 105, 203, 205 を全て GeCrN、反射層 107 を AgPdCu 合金、反射層 207 を AgPdTi 合金、記録層 104 を Ge₂₀In₄₅Se₃₀Cr₅、記録層 204 を Ge₄Sb₂Te₇ とした。
- また、各層の膜厚は以下の通りである。記録層 104, 204 はそれぞれ 7 nm、9 nm、界面層 103, 105, 203, 205 は全て 2 nm、反射層 107, 207 はそれぞれ 5 nm、60 nm、保護層 102, 106 はそれぞれ 65 nm、45 nm、保護層 202, 206 はそれぞれ 90 nm、40 nm とした。
- なお、保護層 102, 106 の膜厚は、膜厚をそれぞれ 0 から $\lambda/2n$ (但し λ はレーザー波長、 n は保護層材料の波長 λ における屈折率) まで変化させたときに得られる媒体の光学特性を計算し、第 1 情報層の透過率と反射率差とが共に高い値が得られる膜厚を選択した。また、基板 101 には、トラックピッチ 0.39 μ m ピッチでグループ部とランド部とが交互に形成されたものを用いた。

- ここで、記録層 104, 204 を成膜する際は、Ar に窒素を 2.5 % 混合したガスを、全圧が 0.13 Pa となるように供給し、陰極に DC 1.27 W/cm² のパワーを投入して行った。保護層 102, 106, 202, 206 を成膜する際には、Ar に酸素を 1.0 % 混合したガスを全圧が 0.13 Pa となるように供給し、陰極に RF 5.10 W/cm² のパワーを投入して行った。反射層 107, 207 を成膜する際は、

Ar ガスを全圧 0.26 Pa になるように供給し、DC 4.45 W/cm² のパワーを投入して行った。界面層 103, 105, 203, 205 を成膜する際は、ターゲット材料を GeCr、スパッタガスを Ar と窒素との混合ガス（窒素分圧 30%）、スパッタガス圧を 1.33 Pa、

5 スパッタパワー密度を RF 6.37 W/cm² とした。

ディスク特性の評価は、第 1 情報層の透過率、及び第 1 情報層と第 2 情報層との両方について C/N 比、オーバーライト消去率を測定することにより行った。記録の信号方式は (8-16) 変調方式とし、記録・再生を行うレーザー光は、第 1、第 2 情報層とも、波長が 400 nm、

10 対物レンズの開口数が 0.60 のものを用いた。最短マーク長は 0.26 μm、ディスク回転速度は線速 5.0 m/s とした。

C/N 比の評価は、(8-16) 変調方式で 3 T 長さのマークを、適正なレーザーパワーで記録し、この C/N 比を測定することにより行った。オーバーライト消去特性の評価は (8-16) 変調方式での 3 T 長さのマークを適正なレーザーパワーで記録した後、同じパワーで 11 T

15 長さのマークをオーバーライトし、このときの 3 T マークの消去率（以下「3 T 消去率」という）を測定することにより行った。

第 1 情報層の透過率の測定は、第 1 情報層を透過して第 2 情報層の信号を再生した場合の信号振幅と、第 1 情報層が形成されていない場合の第 2 情報層の信号振幅との比率を測定し、この比率から第 1 情報層の透過率を算出した。具体的には、媒体であるディスクの一部に覆いを設ける等の方法により、ディスクの一部に円周方向全体に第 1 情報層が存在しない領域を形成して上記比率を測定した。なお、上記比率は、第 1 情報層に情報が記録された状態において測定した。

20

25 信号の再生を行うレーザーパワーは、第 1 情報層、第 2 情報層ともに、1.0 mW とした。第 2 情報層を記録再生する際は、便宜的に第 1 情報

層に信号が記録されていない状態で行った。

ここで、記録層 104 の材料を $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{45}\text{In}_5$ とした媒体を媒体 (1) とする。比較のために、記録層 104 の材料を $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ とした点を除いては媒体 (1) と同様とした媒体を媒体 (0)、記録層 104 の材料を $\text{Al}_{29}\text{Si}_{14}\text{Se}_{57}$ とした点を除いては媒体 (1) と同様とした媒体を媒体 (100) とする。これらの媒体を評価した結果を表 1 に示す。

(表 1)

媒体 番号	記録層 材料	E_0 (eV)	C/N		消去率		透過率 L_1
			L_1	L_2	L_1	L_2	
(1)	$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{30}\text{Se}_{45}\text{In}_5$	1.36	A	A	A	A	A
(0)	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	0.73	B	C	C	B	C
(100)	$\text{Al}_{29}\text{Si}_{14}\text{Se}_{57}$	2.20	C	B	C	C	A

ここで、表中では第 1 情報層を L_1 、第 2 情報層を L_2 と略して表記した。また、C/N 比については、50 dB 以上得られた場合を A、48 dB 以上 50 dB 未満であった場合を B、48 dB 未満であったものを C として示した。また、消去特性については、得られた 3 T 消去率が 35 dB 以上の場合を A、30 dB 以上 35 dB 未満の場合を B、30 dB 未満の場合を C として表記した。第 1 情報層の透過率については、50 % 以上得られたものを A、30 % 以上 50 % 未満であったものを B、30 % 未満であったものを C として示した。

また、上記方法により記録層 104 のアモルファス状態の光学ギャップエネルギーの値 E_0 を求めた結果を表 1 に併せて示す。 E_0 の測定は、記録層 104 の材料を 8 nm の膜厚で作製し、その光学定数の波長依存

性を調べることにより行った。

表 1 によると、媒体 (1) では、第 1 情報層及び第 2 情報層において、大きい C/N 比と高い消去率が得られている。また、第 1 情報層の透過率も十分大きい。これに対し、媒体 (0) では、第 1 情報層の C/N 比を 48 dB 以上とすると透過率を高くすることができず、第 2 情報層の C/N 比を大きくできない。また、第 1 情報層の消去率が十分ではない。これは、第 1 情報層の C/N 比を大きくとると、結晶状態とアモルファス状態との光吸収補正が困難となったためと考えられる。このように、光学ギャップエネルギーが 0.9 eV 未満の材料を用いた場合、記録層 104 のアモルファス状態での消衰係数 k_a が大きくなり、高透過率と高反射率差とを両立させることが困難となる。

また、媒体 (100) では、透過率は容易に高く設定できるが、第 1 情報層の C/N 比を高くすることが困難であった。この点は、保護層 102, 106 の膜厚を変化させても同様であった。これは、記録層の材料の E_g が高すぎるため、レーザー光の波長における記録層での吸収が小さく、透過率が高いが光学特性差が小さくなってしまったためであると考えられる。このように、光学ギャップエネルギーが 2.0 eV 以上の材料を用いた場合、消衰係数 k_a は十分小さくなって容易に高透過率が得られるが、同時に得られる信号振幅が過度に小さくなってしまう。

本発明の別の実施例として、記録層 104 の材料を、それぞれ $Ge_{1.8}Sb_{2.7}Se_{5.0}In_5$ 、 $Ge_{2.2}Sb_{3.3}Se_{4.0}In_5$ 、 $Ge_{2.4}Sb_{3.6}Se_{3.5}In_5$ 、 $Ge_{2.6}Sb_{3.9}Se_{3.0}In_5$ とした点を除いては媒体 (1) と同様の構成を有する媒体を作製した。すなわち In 組成比を一定に保ったまま Se 組成比を変化させ、残りの Ge と Sb との比率が一定となるように調整した。これらをそれぞれ媒体 (2) ~ (5) とする。表 2 に、媒体 (2) ~ (5) について先と同様の評価を行った結果を示す。

(表 2)

媒体 番号	記録層 材料	E_0 (eV)	C/N L_1 L_2	消去率 L_1 L_2	透過率 L_1
(2)	$\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{27}\text{Se}_{50}\text{In}_5$	1.40	A A	B A	A
(3)	$\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{33}\text{Se}_{40}\text{In}_5$	1.33	A A	A A	A
(4)	$\text{Ge}_{26}\text{Sb}_{39}\text{Se}_{30}\text{In}_5$	1.28	A A	A A	A
(5)	$\text{Ge}_{30}\text{Sb}_{45}\text{Se}_{20}\text{In}_5$	0.96	B A	A A	B

表 2 によれば、媒体 (2) ~ (5) のいずれについても、第 1 情報層、第 2 情報層ともに良好な特性が得られることがわかる。このように、光学ギャップエネルギー E_0 の値が 0.90 eV 以上 2.0 eV 以下の相変化材料を記録層 104 として用いる場合、第 1 媒体の透過率を高く設定し、かつ C/N 比を大きくとることができるため、両情報層ともに大きい C/N 比を得ることが可能となる。

媒体 (1) ~ (5) を比較すると、記録層中の Se 組成比は 50 at % 以上の場合消去率がやや低下し、20 at % 以下の場合 C/N 比がやや低下する。このため、Se 組成比は 20 at % より大きく 50 at % より小さいことが特に好ましい。この Se の好ましい組成範囲は、Se 以外の材料を他の材料で置き換えた場合でもほぼ同様であった。

記録層 104 中に含まれる Sb 及び In の代わりとして、Sn、Ge、Si、In、Ga、Al、Bi を用いた場合も、ほぼ同様の良好な特性が得られる。また、Ge を Al、Ga、Si、Sn、Bi、Ti、Nb、Cr、Mo、Co のうちの少なくとも 1 つを含む材料に置き換えた場合も、ほぼ同様の特性が得られる。

(実施例 2)

次に、記録層 104 を、それぞれ $\text{Al}_5\text{Ge}_{10}\text{In}_{15}\text{Te}_{70}$ 、 Al_5

Ge₁₀In₂₅Te₆₀、Al₅Ge₁₀In₄₅Te₄₀、Al₅Ge₁₀In₆₅Te₂₀、Al₅Ge₁₀In₇₀Te₁₅とした点を除いては媒体(1)と同様の構成を有する媒体を作製した。これらの媒体を順に媒体(6)～(10)とする。このとき、第1情報層の各層の膜厚は、保護層102、106をそれぞれ90nm、50nmとした点を除いては媒体(1)と同じ膜厚を用いた。第2情報層については媒体(1)で用いた第2情報層と同じ構成とした。

表3に、媒体(6)～(10)について、記録再生レーザー光が410nmとした点を除いては媒体(1)と同様の評価を行った結果を表3に示す。

(表3)

媒体 番号	記録層 材料	E ₀ (eV)	C/N L ₁ L ₂	消去率 L ₁ L ₂	透過率 L ₁
(6)	Al ₅ Ge ₁₀ In ₁₅ Te ₇₀	0.98	B B	B A	B
(7)	Al ₅ Ge ₁₀ In ₂₅ Te ₆₀	1.05	A A	A A	A
(8)	Al ₅ Ge ₁₀ In ₄₅ Te ₄₀	1.10	A A	A A	A
(9)	Al ₅ Ge ₁₀ In ₆₅ Te ₂₀	1.33	A A	A A	A
(10)	Al ₅ Ge ₁₀ In ₇₀ Te ₁₅	1.60	B A	B A	A

表3に示したように、本実施例においても、第1情報層、第2情報層ともに良好なディスク特性が得られた。表3によると、記録層中のTe組成比は20at%以上60at%以下がさらに好ましい。Te組成比を60at%より大きくすると、光学ギャップエネルギーがやや低くなる傾向にあるため、第1情報層の透過率が若干低下してしまう。一方、Te組成比を20at%未満とすると、記録層104の結晶状態とアモ

ルファス状態間の光学特性差がやや小さくなるため、得られるC/N比がやや低下してしまう。Te組成比を20at%以上60at%以下とした場合には、Te以外の材料を他の材料で置き換えても上記とほぼ同様の特性が得られた。

- 5 記録層104中に含まれるInの代わりとして、Al、Ga、Zn、Mnを用いた場合でも、ほぼ同様の良好な特性が得られる。また、GeをGa、Si、Sn、Bi、Ti、Nb、Cr、Mo、Coのうちの少なくとも1つを含む材料に置き換えた場合も、ほぼ同様の特性が得られる。

10 (実施例3)

以上は、書き換え可能な媒体についての実施例であるが、以下では、W/Oメディアについての実施例を示す。

- 図11に示すように、第1情報層及び第2情報層からなる多層媒体(11)を構成した。この媒体(11)では、基板301として、媒体(1)の基板101と同じものを用い、保護層302、304、306、308をZnS-SiO₂、記録層303、307をIn₂Se₃とした。これらの保護層及び記録層を成膜する際には、いずれも、Arガスを全圧が0.13Paとなるように供給し、陰極にRF5.1W/cm²、DC1.27W/cm²のパワーを投入した。記録層303、307の膜厚は、それぞれ15nm、40nmとし、保護層302、304、306、308の膜厚は、それぞれ30nm、30nm、65nm、55nmとした。

また、媒体(11)において、記録層303、307をGa₂Se₃とし、その膜厚をそれぞれ20nm、60nmとした以外は、媒体(11)と同様の構成とした媒体(12)を作製した。

- 25 なお、記録材料In₂Se₃、Ga₂Se₃におけるE₀の値は、それぞれ1.41、1.65であった。

媒体の特性評価は、1回記録のみについて、第1情報層の透過率、第1及び第2情報層の両方のC/N比を測定することにより行った。透過率及びC/N比の測定方法及び条件は、実施例1と同様とした。結果を表4に示す。

(表4)

媒体 番号	記録層 材料	E_0 (eV)	C/N		透過率 L_1
			L_1	L_2	
(11)	In_2Se_3	1.41	A	A	A
(12)	Ga_2Se_3	1.65	A	A	A

5 (実施例4)

次に、記録層303の材料を、 Sb_2Se_3 、 Sb_2S_3 、 $\text{Sn}_{70}\text{O}_{30}$ とした点を除いては媒体(12)と同様の構成を有する媒体を作製した。これらの媒体を、順に、媒体(13)～媒体(15)とする。このとき、第1情報層の膜厚は、記録層303の膜厚をそれぞれ、15nm、20nm、25nmとし、保護層、及び第2情報層の膜厚は、すべて媒体(12)と同様とした。表5に示すように、これらの記録材料の E_0 はすべて0.70eV～2.0eVの範囲内となった。これらの媒体について、媒体(11)と同様の評価を行った。結果を表5に示す。

(表 5)

媒体 番号	記録層 材料	E_0 (eV)	C/N		透過率 L_1
			L_1	L_2	
(13)	Sb_2Se_3	1.39	A	A	A
(14)	Sb_2S_3	1.95	B	A	A
(15)	$Sn_{70}O_{30}$	1.55	A	A	A

表 5 に示したように、媒体 (13) ~ (15) についても十分な透過率が得られ、第 1、第 2 情報層ともに良好な C/N 比が得られた。

以上詳細に説明したように、記録層がアモルファス状態であるときの光学ギャップエネルギーを 0.9 eV 以上 2.0 eV 以下である記録材料を用い、かつ記録に用いるレーザー光の波長を 300 nm から 450 nm の範囲にとり、このレーザー光に対する情報層の透過率を 30 % 以上とすることにより、青色波長域でも大きい透過率が得られる光透過形の情報層を備えた光学情報記録媒体が実現できる。これにより、青色波長域において、高密度記録が可能な多層記録媒体とその記録再生方法を提供できる。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸れない限り、他の具体的な形態を含みうる。この明細書に開示されている形態は、すべての点で、説明であって限定するものではなく、本発明の範囲は上記説明ではなく付随するクレームにより示されており、クレームと均等の範囲にある変更すべてもここに包含されている。

請求の範囲

1. 基板上に、レーザー光の照射により光学的に異なる2つの状態間
を変化しうる材料を主成分とする記録層を含む情報層が少なくとも1層
5 形成され、前記記録層の少なくとも1層において、前記材料における前
記2つの状態の一方がアモルファス状態であり、前記材料のエネルギー
ギャップが前記アモルファス状態において0.9 eV以上2.0 eV以
下であり、300 nm以上450 nm以下の範囲の波長を有するレーザ
ー光を照射したときに、前記材料を主成分とする記録層を含む前記情報
10 層の光透過率が30%以上であることを特徴とする光学情報記録媒体。

2. 同一方向から入射するレーザー光により光学的に異なる2つの状態
間を変化しうる記録層を含む情報層が、少なくとも2層形成されている
請求項1に記載の光学情報記録媒体。

15

3. 情報層が2層以上形成され、少なくともレーザー光の入射側に最も近
い情報層において、この情報層における記録層の主成分である材料のエ
ネルギーギャップが、アモルファス状態において0.9 eV以上2.0
eV以下であり、波長300 nm以上450 nm以下のレーザー光を照
20 射したときの前記情報層における光透過率が30%以上である請求項2
に記載の光学情報記録媒体。

4. 記録層の厚さが1 nm以上25 nm以下である請求項1に記載の光
学情報記録媒体。

25

5. 記録層の少なくとも1層が、結晶状態とアモルファス状態とを可逆

的に変化しうる材料を主成分とする請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

6. 結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化しうる材料を主成分とする記録層の厚さが 1 nm 以上 15 nm 以下である請求項 5 に記載の光学情報記録媒体。

5

7. 結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化しうる材料を主成分とする記録層において、前記記録層が結晶状態であるときのレーザー光の反射率 R_c が、前記記録層がアモルファス状態であるときのレーザー光の反射率 R_a よりも大きい請求項 5 に記載の光学情報記録媒体。

10

8. 結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化しうる材料を主成分とする記録層において、前記記録層が結晶状態であるときのレーザー光の前記記録層における光吸収率 A_c が、前記記録層がアモルファス状態であるときの前記記録層における光吸収率 A_a の 80% よりも大きい請

15 求項 5 に記載の光学情報記録媒体。

9. 結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化しうる材料を主成分とする記録層において、前記材料の結晶状態の屈折率を n_c 、アモルファス状態の屈折率を n_a 、アモルファス状態の消衰係数を k_a とすると、

20 $n_a > 2.5$ 、 $n_c > 2.5$ 、 $k_a < 2.0$ の関係が成立する請求項 5 に記載の光学情報記録媒体。

10. 結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化しうる材料を主成分とする記録層において、前記材料の結晶状態の消衰係数を k_c とする
25 と、

$|k_c - k_a| \geq 0.5$ の関係が成立する請求項 9 に記載の光学情報記

録媒体。

1 1. $n_a - n_c \leq 1.0$ の関係が成立する請求項 9 に記載の光学情報記録媒体。

5

1 2. 結晶状態とアモルファス状態とを可逆的に変化する材料を主成分とする記録層において、前記材料の結晶状態のエネルギーギャップを $E_0(c)$ 、アモルファス状態のエネルギーギャップを $E_0(a)$ とすると、 $E_0(c) \leq E_0(a) - 0.15$ の関係が成立する請求項 5 に記載の光学

10 情報記録媒体。

1 3. 記録層が S e を含み、前記記録層における S e 含有量が 20 原子%以上 60 原子%以下である請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

15 1 4. 記録層が T e と X (X は I n、A l、G a、Z n および M n から選ばれる少なくとも 1 つの元素) とを含み、前記記録層における T e 含有量が 20 原子%以上 60 原子%以下であり、前記 X の含有量が 20 原子%以上 50 原子%以下である請求項 1 に記載の光学情報記録媒体。

20 1 5. 記録層が、A l、G a、I n、S i、G e、S n、S b、B i、S c、T i、N b、C r、M o、C o、C u、A g、A u、P d、N および O から選ばれる少なくとも 1 つの元素をさらに含む請求項 13 または 14 に記載の光学情報記録媒体。

25 1 6. 情報層が、記録層の少なくとも一方の側に接して結晶化促進層を有する請求項 5 に記載の光学情報記録媒体。

17. 結晶化促進層がNを含む請求項16に記載の光学情報記録媒体。

18. 請求項1に記載の光学情報記録媒体を用いて情報の記録、再生または消去を行う方法であって、

光学系により微小スポットに絞り込んだレーザー光の照射により、前記媒体の記録層の主成分である材料を光学的に異なる状態へと変化させ、かつ記録に用いるレーザー光の波長を300nm以上450nm以下とすることを特徴とする光学情報記録媒体の記録再生方法。

10

19. 請求項1に記載の光学情報記録媒体と、前記光学情報記録媒体に300nm以上450nm以下の範囲の波長を有するレーザー光を照射するレーザー光源とを備えたことを特徴とする光学情報の記録再生システム。

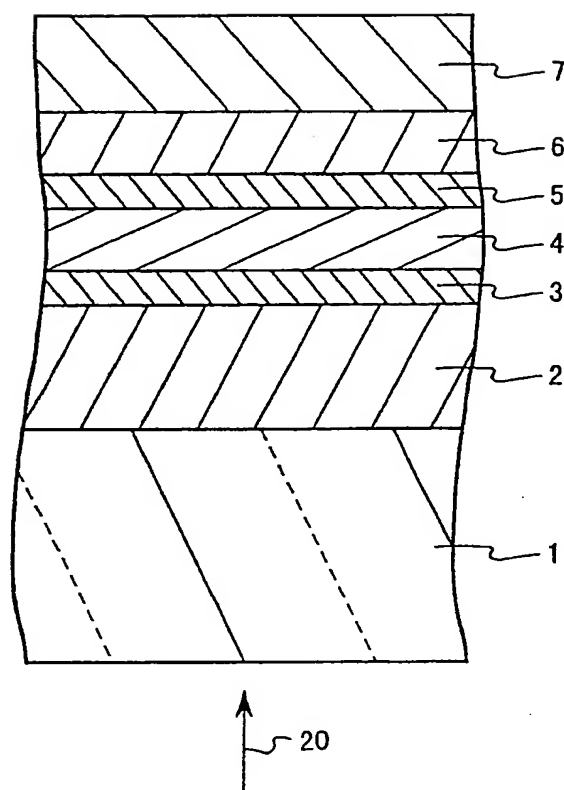


FIG . 1

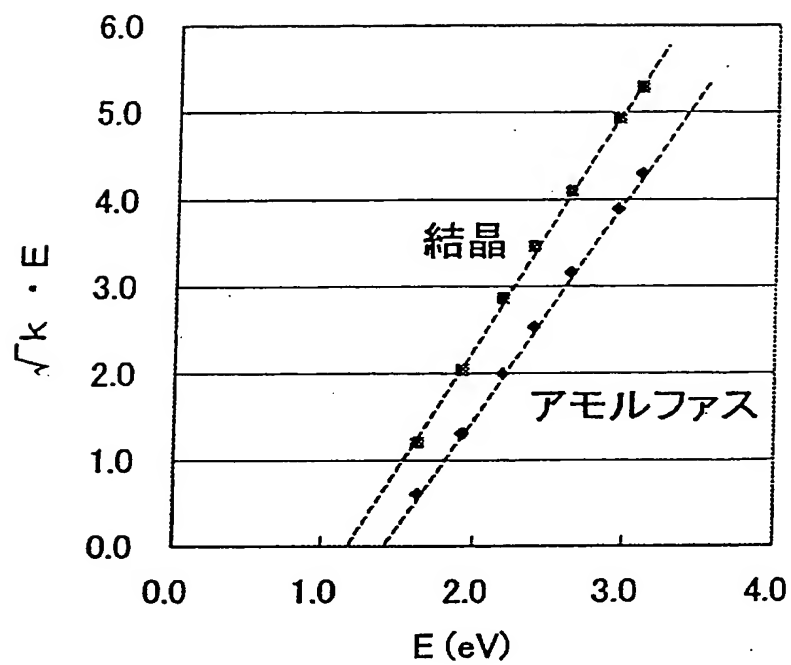


FIG . 2

FIG. 3A

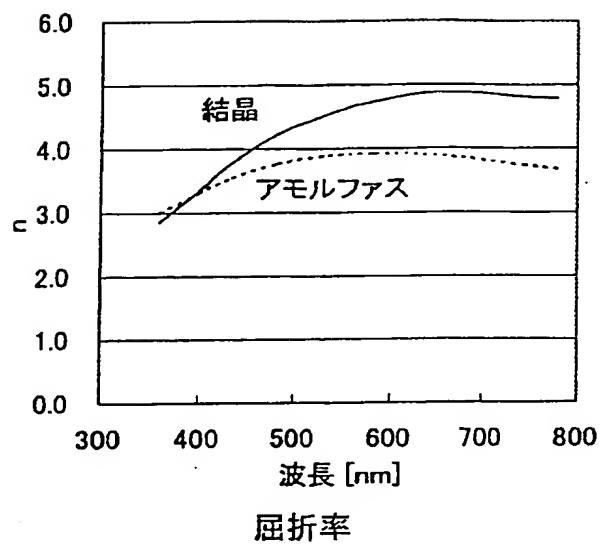


FIG. 3B

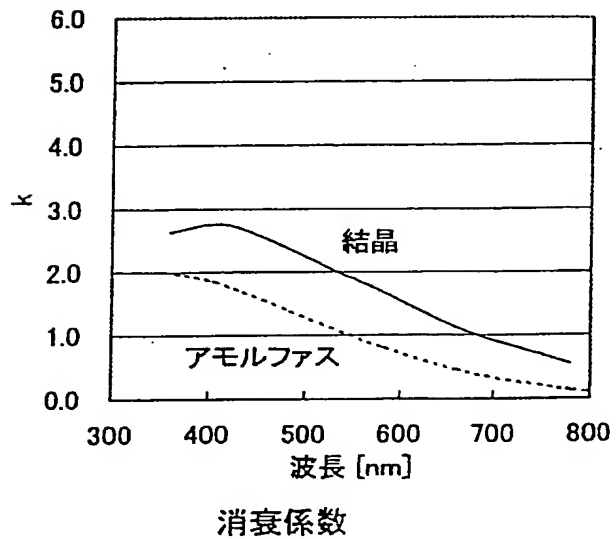


FIG. 4A

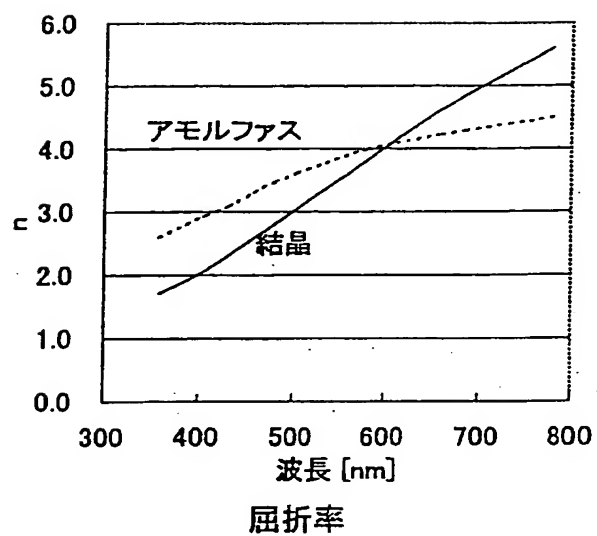
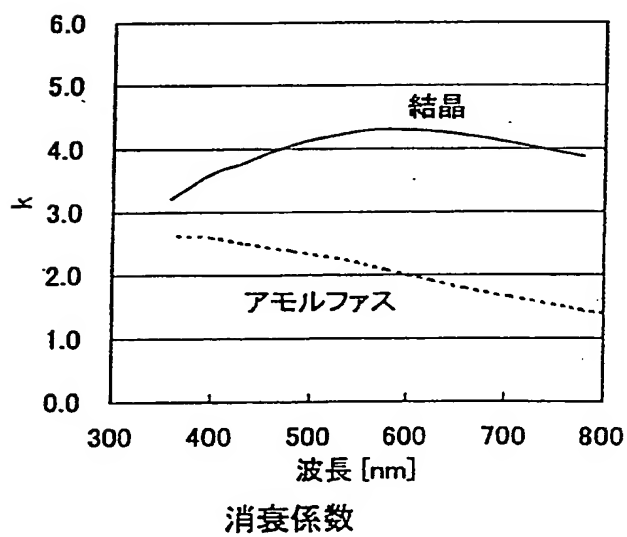


FIG. 4B



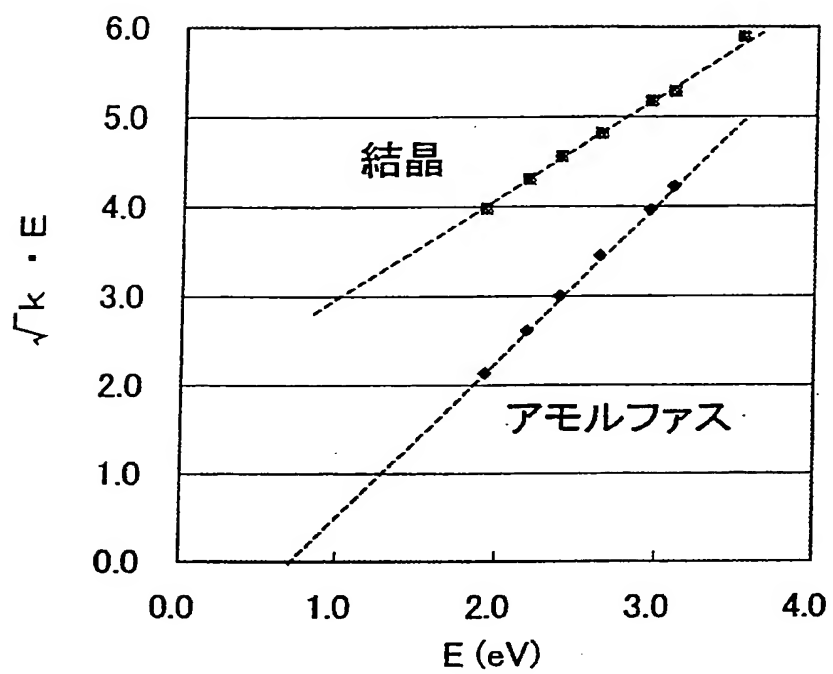


FIG . 5

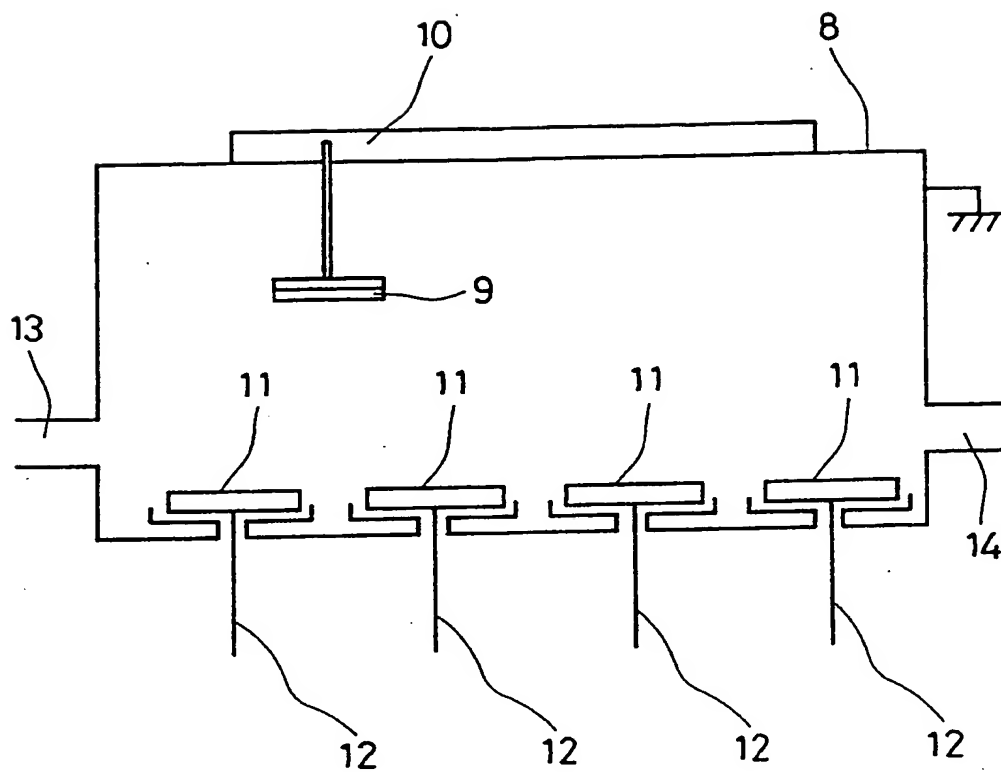


FIG. 6

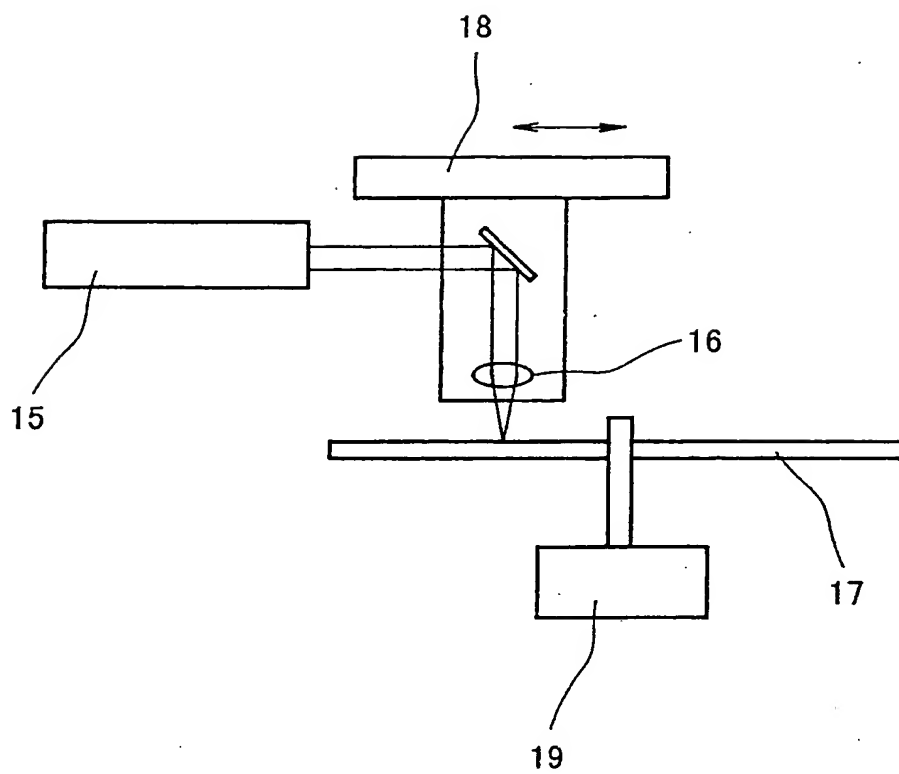


FIG . 7

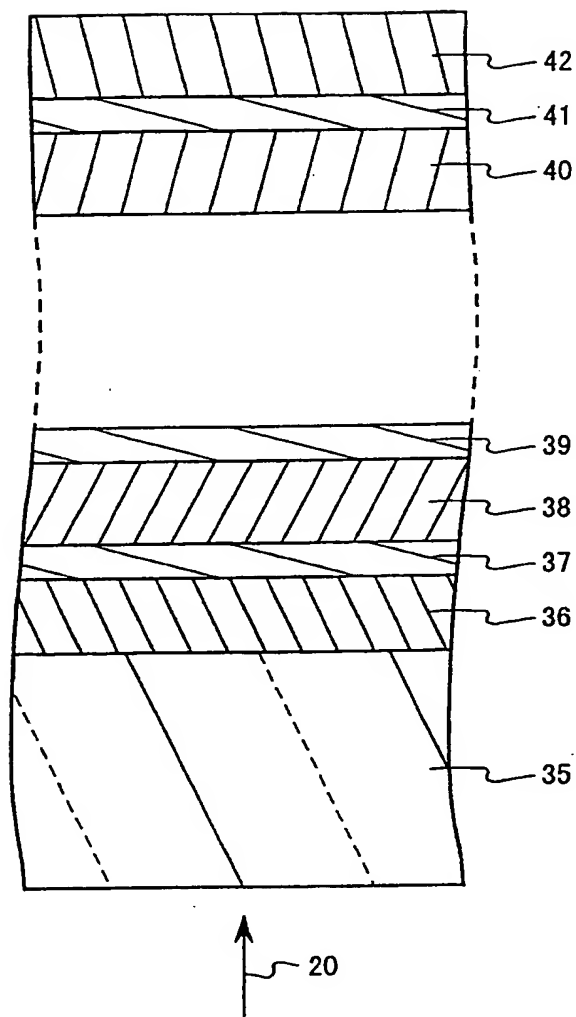


FIG . 8

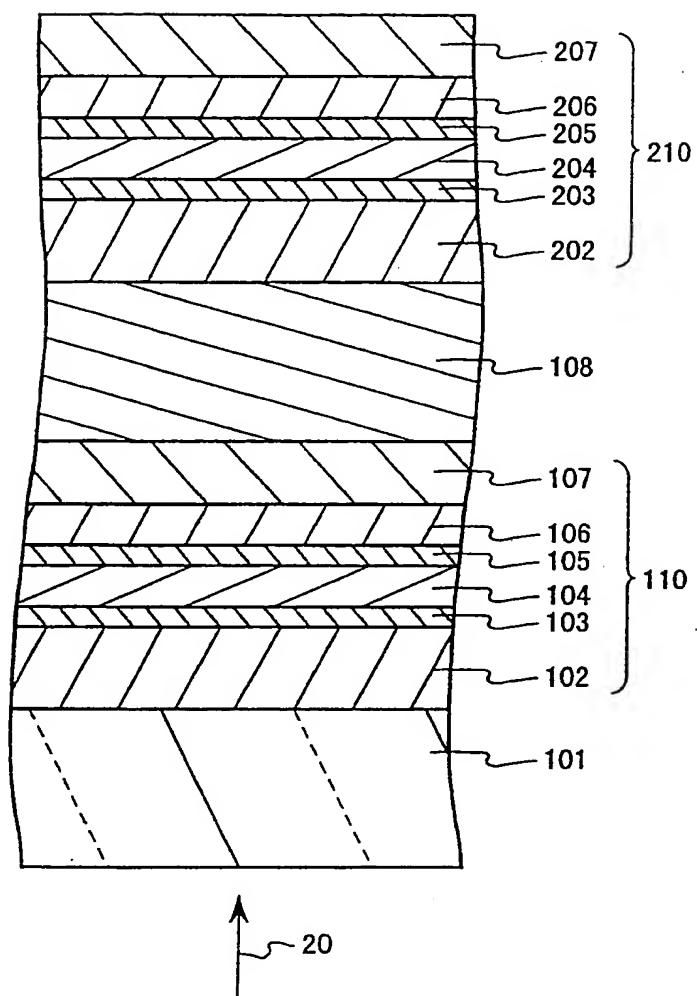


FIG . 9

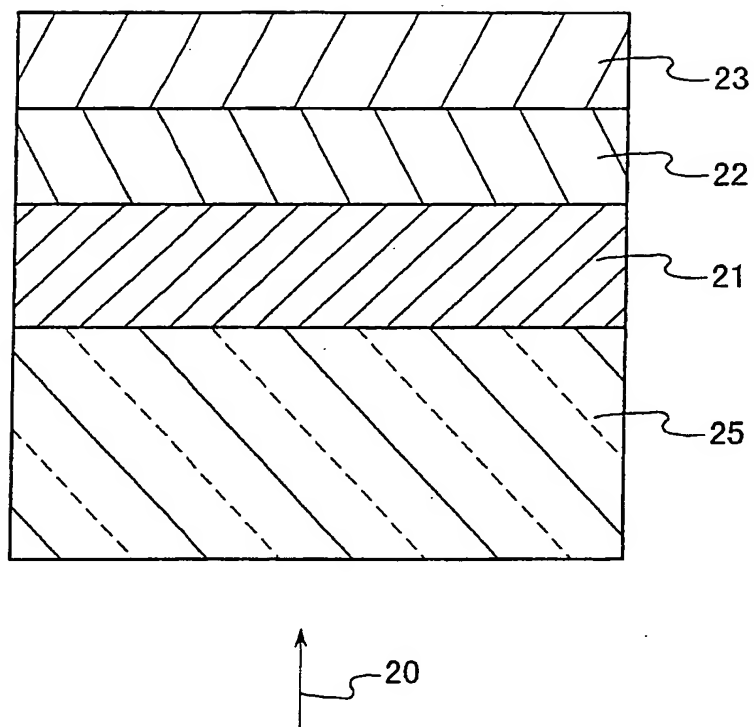


FIG . 10

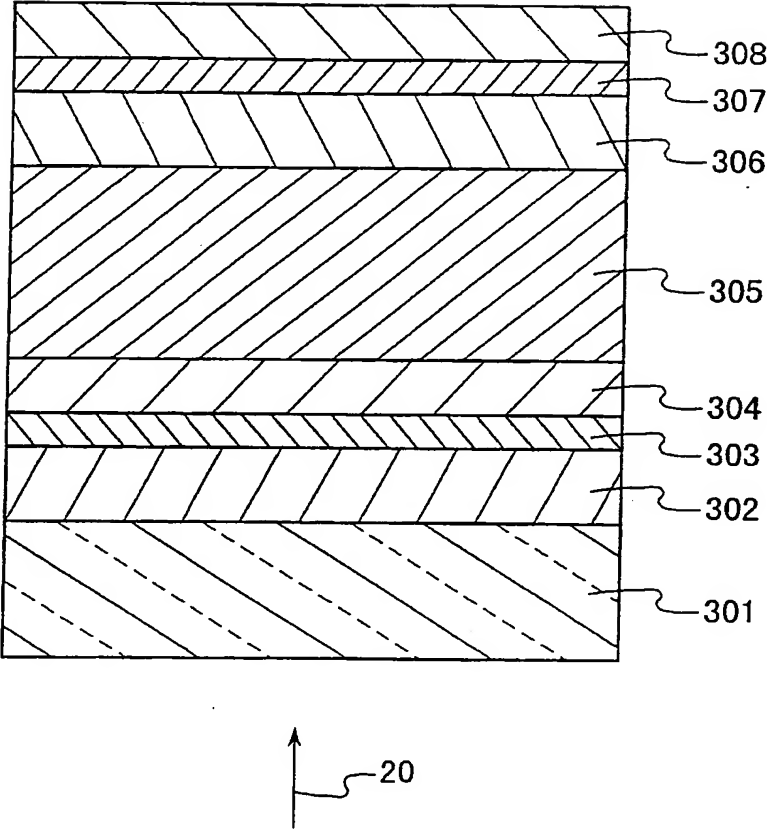


FIG . 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/24, 7/004, B41M5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/24, 7/004, B41M5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-198709, A (Sony Corporation), 31 July, 1997 (31.07.97), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016]; example (Family: none)	1-19
Y	JP, 8-104060, A (Ricoh Company, Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), Claims; Par. No. [0009] (Family: none)	1-19
Y	JP, 7-186541, A (Ricoh Company, Ltd.), 25 July, 1997 (25.07.97), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-19
Y	JP, 10-208296, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 07 August, 1998 (07.08.98), Claims; Par. Nos. [0004] to [0009] (Family: none)	1-19
Y	JP, 11-123872, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Par. No. [0013]; example 2 (Family: none)	1-19
Y	EP, 945860, A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),	16, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2001 (08.03.01)Date of mailing of the international search report
21 March, 2001 (21.03.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/09007

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	29 September, 1999 (29.09.99), frontpage & JP, 11-339311, A	
A	US, 5874147, A (Bojarczuk, Jr. et al.), 23 February, 1999 (23.02.99), abstract & JP, 11-120615, A & EP, 892398, A2	1-19
A	WO, 96/31875, A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 October, 1998 (10.10.98), abstract & EP, 764323, A & US, 5764619, A	1-19

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/09007

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/004, B41M5/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/004, B41M5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-198709, A (ソニー株式会社) 31. 7月. 1997 (31. 07. 97) 【特許請求の範囲】 , 【0012】 - 【0016】 , 【実施例】 (ファミリーなし)	1-19
Y	J P, 8-104060, A (株式会社リコー) 23. 4月. 1996 (23. 04. 96) 【特許請求の範囲】 , 【0009】 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 03. 01

国際調査報告の発送日

21.03.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山下 達也

5D

9645

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 7-186541, A (株式会社リコー) 25. 7月. 1995 (25. 07. 95) 【特許請求の範囲】, 【0008】 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP, 10-208296, A (旭化成工業株式会社) 7. 8月. 1998 (07. 08. 98) 【特許請求の範囲】, 【0004】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP, 11-123872, A (旭化成工業株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99) 【0013】, 実施例2 (ファミリーなし)	1-19
Y	EP, 945860, A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 29. 9月. 1999 (29. 09. 99) frontpage. & JP, 11-339311, A	16, 17
A	US, 5874147, A (Bojarczuk, Jr. et al.) 23. 2月. 1999 (23. 02. 99) abstract. & JP, 11-120615, A & EP, 892398, A2	1-19
A	WO, 96/31875, A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 10. 10月. 1996 (10. 10. 96) abstract. & EP, 764323, A & US, 5764619, A	1-19